

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 31 21 523 A 1

⑤1 Int. Cl. 3:
B 44 F 1/12
B 41 M 3/14
D 21 H 5/10
G 07 D 7/00

②1 Aktenzeichen: P 31 21 523.8
②2 Anmeldetag: 29. 5. 81
④3 Offenlegungstag: 15. 4. 82

②3 Innere Priorität: 30.05.80 DE 30206010

⑦1 Anmelder:
GAO Gesellschaft für Automation und Organisation mbH,
8000 München, DE

⑦2 Erfinder:
Kaule, Wittich, Dipl.-Phys. Dr., 8035 Gauting, DE; Schwenk,
Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 8031 Puchheim, DE; Stenzel,
Gerhard, Dipl.-Phys. Dr., 8000 München, DE

⑤4 »Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen, Verfahren und Vorrichtung zur Echtheitsbestimmung«

Wertpapier mit schmalbandig lumineszierenden Echtheitskennzeichen, welche nur im im wesentlichen gleichen schmalen Wellenlängenbereich angeregt werden können, in welchem sie auch emittieren. Bei diesen Echtheitskennzeichen wird deshalb das Echtheitssignal von dem um mehrere Größenordnungen stärkeren Prüfsignal überlagert und verdeckt. Die Echtheit des Wertpapiers läßt sich demzufolge mit den üblichen Verfahren und Vorrichtungen zum Nachweis der Lumineszenz nicht feststellen. Die verwendete Prüfvorrichtung nutzt das Abklingverhalten der Lumineszenzemission zu deren Nachweis aus. Die Echtheitskennzeichen können dem Papierstoff, den verwendeten Druckfarben, ferner Melierfasern oder Sicherheitsfäden zugesetzt werden. (31 21 523)

DE 31 21 523 A 1

ORIGINAL INSPECTED

GAO
Gesellschaft für Automation
und Organisation mbH
Euckenstr. 12
8000 M ü n c h e n 70

Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumines-
zierenden Substanzen, ^{und Vorrichtung} ~~und~~ Verfahren zur Echtheitsbe-
stimmung

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Wertpapier mit lumineszierenden Echtheitsmerkmalen,
dadurch g e k e n n z e i c h n e t, daß mindestens
ein Teil der lumineszierenden Merkmale ausschließ-
lich in einem schmalen Wellenlängenbereich anregbar
5 ist und in diesem gleichen Wellenlängenbereich auch
emittiert.

2. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die lumineszie-
renden Merkmale außer den Lumineszenzstoffen
auch Maskierungssubstanzen ent-
5 halten, die zumindest in allen denjenigen Wel-
lenlängenbereichen absorbieren, in denen die
Lumineszenzstoffe ausschließlich anregbar sind
oder ausschließlich emittieren.
- 10 3. Wertpapier nach Anspruch 2, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Maskierungs-
substanzen Farbstoffe, Farbpigmente und IR- oder
UV-Absorber oder Mischungen davon sind.
- 15 4. Wertpapier nach Anspruch 2 oder 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Lumines-
zenzstoffe mit den Maskierungsstoffen vermischt
sind.
- 20 5. Wertpapier nach Anspruch 2 oder 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Lumines-
zenzstoffe mit den Maskierungssubstanzen um-
mantelt sind.
- 25 6. Wertpapier nach Anspruch 2 oder 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Lumines-
zenzstoffe mit den Maskierungsstoffen überdruckt
sind.
- 30 7. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die lumineszie-
renden Echtheitsmerkmale aufgedruckt sind.

8. Wertpapier nach Anspruch 1, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die lumineszie-
renden Echtheitsmerkmale bei der Papierpräpa-
ration zugesetzt sind.

5

9. Wertpapier nach Anspruch 1 oder 3, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t , daß die lumines-
zierenden Echtheitsmerkmale in einer optisch
transparenten Schicht des Wertpapiers eingela-
gert sind, die optisch höherbrechend ist als ihre
Umgebung.

10

10. Wertpapier nach Anspruch 9, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die optisch
höherbrechende Schicht eine oder mehrere Glas-
faser(n), Kunststofffaser(n) oder Kunststoff-
folie(n) ist (sind).

15

11. Verfahren zur Echtheitsbestimmung von lumines-
zierenden Substanzen enthaltenden Wertpapieren
durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung
und Beobachtung der Anregungs- und/oder Emissions-
charakteristiken, dadurch g e k e n n z e i c h -
n e t , daß die Anregung der lumineszierenden
Substanzen spektral in der Nähe der Emission er-
folgt, die ausgewertet wird.

20

25

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Anregungs-
strahlung derart in die optisch höherbrechende
Schicht des Wertpapiers eingeleitet wird, daß
in dieser die Anregungsstrahlung total reflek-
tiert wird und daß die aus der totalreflektieren-
den Oberfläche austretende Emissionsstrahlung
beobachtet wird.

30

35

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß im spektralen
Bereich oder eng benachbarten Bereich der An-
regung das Abklingverhalten der Emissionsstrah-
5 lung beobachtet wird.

14. Vorrichtung zur Prüfung von Wertpapieren mit
Echtheitsmerkmalen in Form lumineszierender Sub-
stanzen, g e k e n n z e i c h n e t durch eine
10 in einem Gehäuse angeordnete Lichtquelle und
eine oder mehrere von der Lichtquelle 24 abge-
schirmt angeordnete Photodetektoren 26 sowie einen
Transportmechanismus 25, 27, 28, der das Wert-
papier 20 innerhalb der Abklingzeit des lumines-
15 zierenden Materials aus dem Bereich der Licht-
quelle 24 herausbewegt und den Merkmalsbereich
des Wertpapiers 20 mit der oder den Photodetektoren 26
zur Deckung bringt.

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch g e -
k e n n z e i c h n e t , daß die Lichtquelle
eine Blitzlampe 24 oder ein Leuchtdiodenfeld ist,
die den Merkmalsbereich des Wertpapiers 20 etwa
abdeckt und daß die Photodetektoren der Lichtquelle
25 entsprechend angeordnet sind, so daß mehrere
Codierfelder im Merkmalsbereich ausgewertet werden
können.

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch
30 g e k e n n z e i c h n e t , daß die Transport-
vorrichtung das Wertpapier kontinuierlich mit
konstanter definierter Geschwindigkeit an der ge-
schwindigkeitssynchron angesteuerten Lichtquelle
und der oder den Photodetektoren vorbeiführt. |

17. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Transportvorrichtung eine elektromagnetisch betätigte Klaue 28 aufweist, die das Wertpapier 20 ergreift und nach der Belichtung aus dem Bereich der Lichtquelle 24 heraus unter die Photodetektoren 26 transportiert.

18. Vorrichtung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Lichtquelle 24 und die Transportvorrichtung von einem durch die Vorderkante des Wertpapiers 20 betätigten Positionierschalter angesteuert werden.

19. Vorrichtung nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß mehrere Photodetektoren in Transportrichtung hintereinander angeordnet sind.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen und ein Verfahren zur Echtheitsbestimmung.

5

Unter der Bezeichnung "Wertpapier" werden hier Banknoten, Scheckformulare, Aktien und Briefmarken sowie Ausweise, Kreditkarten, Scheckkarten, Pässe, Flugscheine und andere Urkunden und

10

Dokumente verstanden.

15

Die Absicherungen von Wertpapieren gegen Fälschung mittels lumineszierender Substanzen ist schon seit langem bekannt. Bereits in der DE-PS 449 133 aus dem Jahre 1925 und der DE-PS 497 037 aus dem Jahre 1926 wird das Einbringen von lumineszierenden Substanzen in Wertpapiere beschrieben, wobei die Luminophore mit ultravioletten oder anderen unsichtbaren Strahlen anregbar sind und im sichtbaren Bereich emittieren.

20

25

In den US-PS 3 473 027 und 3 525 698 sind Luminophore und deren Verwendung als Codierfarben auf der Basis von mit Seltenerdmetallen dotierten Wirtsgittern, die gegebenenfalls coaktiviert sind, beschrieben, bei denen die Anregung im UV-Bereich und kurzwelligen sichtbaren Bereich und die Emission im sichtbaren oder IR-Bereich erfolgen, wobei die Emissionen im IR-Bereich zur Erweiterung des verwendbaren Spektralbereiches herangezogen werden.

30

Die in der DE-OS 25 47 768 beschriebenen Selten-
erdluminophore werden im IR-Bereich angeregt und
emittieren im sichtbaren Bereich.

- 5 Die Verwendung von Luminophoren zur Absicherung
von Wertpapieren wird ferner in der DE-OS 15 99 011
beschrieben.

- 10 Der Stand der Technik bezüglich der Absicherung
von Wertpapieren mit lumineszierenden Substanzen
läßt sich dahingehend zusammenfassen, daß solche
Luminophore ausgewählt wurden, deren Emission in ver-
hältnismäßig großem spektralen Abstand von der Anre-
gung erfolgt, um sicherzustellen, daß die Emissions-
15 charakteristiken ohne den störenden Einfluß des An-
regungslichtes bestimmt werden können.

- 20 In der Patentliteratur werden ferner zahlreiche
Vorschläge für die Modifizierung von Luminopho-
ren, beispielsweise durch Kombination derselben
mit anderen Substanzen oder deren Beschichtung
und Umhüllung, für die verschiedensten Zwecke
einschließlich der Änderung der Spektralbe-
reiche gemacht.

- 25 So wird beispielsweise vorgeschlagen, die che-
mische Beständigkeit von Luminophoren durch
Ummantelung mit bestimmten Substanzen zu ver-
bessern. Bei Leuchtschirmen wird zur mehrfar-
30 bigen Darstellung von Bildern ein Teil der Leucht-
stoffe mit einer Sperrschicht ummantelt. Bei der

Herstellung von Kathodenstrahlröhren für Farbfernsehempfänger ist es bekannt, die Leuchtstoffe mit Pigmenten zu beschichten, um den Kontrast zu erhöhen.

5

Zur Verbesserung des Bildes von Bildschirmröhren für Farbfernsehempfänger ist es ferner bekannt, unerwünschte Emissionen der Leuchtstoffe durch Pigmentummantelung zu unterdrücken.

10

Diesbezüglich kann beispielsweise auf die DE-OS 27 54 369 und die US-PS 4 152 483 hingewiesen werden.

15

Es ist auch bekannt, beispielsweise aus der GB-PS 1 484 471, den Anregungsbereich eines Luminophors durch Kombination mit einem zweiten Luminophor zu erweitern.

20

In der DE-OS 21 02 120 ist ferner die Ummantelung von Luminophoren mit dielektrischen Vielfachbeschichtungen beschrieben, um einen Teil des Emissionsspektrums zu unterdrücken und auf diese Weise die Intensität bei anderen Wellenlängen zu erhöhen.

25

In der DE-OS 15 99 011 wurde bereits vorgeschlagen, Luminophore, die zur Absicherung von Identifizierungskarten und dergleichen verwendet werden, mit einer Folie abzudecken, um auf diese Weise zu vermeiden, daß die Absicherung mit bloßem Auge erkannt werden kann.

30

Schließlich ist es aus der GB-PS 1 186 253 bekannt, Aufzeichnungen mit lumineszierenden Substanzen teilweise mit für die Emissionsstrahlung undurchlässigen Farbstoffen zu maskieren, um damit bestimmte Zeichen, wie Buchstaben, darstellen zu können.

Bei der Absicherung von Wertpapieren mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen haben die zahlreichen für verschiedene Zwecke vorgeschlagenen Modifikationen der Luminophore keine Anwendung gefunden. Wie vorstehend ausgeführt wurde, lag das Bestreben bei Echtheitsmerkmalen für Wertpapiere vielmehr in der Auswahl geeigneter Luminophore, deren Anregung und Emission eine große spektrale Verschiebung haben, um die Identifizierung ohne Störung durch das Anregungslicht möglichst einfach und sicher zu gestalten.

Ein wesentlicher Nachteil der bei Wertpapieren eingesetzten Luminophoren liegt somit darin, daß die Lumineszenz mit handelsüblichen Vorrichtungen festgestellt werden kann und aus den Lumineszenzcharakteristiken auf das Vorliegen bestimmter Luminophore geschlossen werden kann. Es wäre jedoch vorteilhafter, wenn mit üblichen Mitteln die Lumineszenz überhaupt nicht feststellbar wäre.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Wertpapier mit Echtheitsmerkmalen in Form von lumineszierenden Substanzen zu schaffen, bei dem die Lumineszenz mit üblichen Mitteln nicht beobachtbar ist.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe dadurch gelöst werden kann, daß das Wertpapier mit solchen Luminophoren ausgestattet wird, die eine Emission nur spektral nahe dem Anregungsbereich zeigen, so daß die Emission im Anregungslicht untergeht.

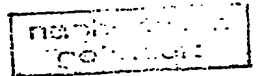
Gegenstand der Erfindung ist ein Wertpapier mit lumineszierenden Echtheitsmerkmalen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß mindestens ein Teil der lumineszierenden Merkmale ausschließlich in einem schmalen Wellenlängenbereich anregbar sind und in diesem gleichen oder eng benachbarten Wellenlängenbereich auch emittieren.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Echtheitsbestimmung von lumineszierenden Substanzen enthaltenden Wertpapieren durch Anregung mit elektromagnetischer Strahlung und Beobachtung der Anregungs- und/oder Emissionscharakteristiken, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Anregung der lumineszierenden Substanzen spektral in der Nähe der Emission erfolgt, die ausgewertet wird.

Bei den bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren
verwendeten lumineszierenden Substanzen wird
somit ein Effekt ausgenutzt, welcher der Re-
sonanzfluoreszenz von Gasen sehr ähnelt und
5 deshalb im folgenden mit Quasiresonanzlumines-
zenz bezeichnet wird.

Resonanzfluoreszenz ist die bei der Lumineszenz
von Gasen bekannte Erscheinung, daß Anregung
10 und Emission an der gleichen Stelle im Spektrum
erfolgen; sie tritt nur bei Gasen unter niedrigem
Druck auf, da bei diesen die Moleküle relativ wenig
wechselwirken. Die bei der Anregung aufgenommene
Energie hat aufgrund fehlender Wechselwirkung
15 mit der Umgebung keine Möglichkeit, teilweise
in andere Prozesse abzufließen. Die Emission
erfolgt daher mit derselben Quantenenergie,
d.h. Wellenlänge bzw. Frequenz, wie die An-
regung.

20 Auch Seltenerdmetalle, die in Wirtsgitter "ver-
dünnt" eingebaut sind, zeigen einen ähnlichen
Effekt. Da die optisch wirksamen inneren Scha-
len im Atombau von Seltenerdmetallen durch
25 äußere Schalen abgeschirmt werden, und wegen
des verdünnten Einbaus in das Wirtsgitter
ist die Wechselwirkung mit der Umgebung ver-
hältnismäßig gering. Daraus resultieren die sehr
schmalbandigen Anregungs- und Emissionslinien der
30 Seltenerdmetall-Luminophore.



Die Quasiresonanzlumineszenz von Seltenerdmetall-Luminophoren ist durch Forschungsarbeiten für Laserstoffe bekannt. Beispielsweise kann auf die US-PS 3 208 009 hingewiesen werden, in der ein mit dreiwertigem Ytterbium aktivierter Festkörperlaser beschrieben ist, der bei 914 bis 974 μm angeregt wird und bei 1015 μm emittiert.

Bei der Absicherung von Wertpapieren mit Seltenerdmetall-Luminophoren wurden bisher vorzugsweise solche Luminophore eingesetzt, bei denen das Grundgitter und die Dotierung so gewählt wurden, daß in bestimmten Wellenlängenbereichen, beispielsweise im UV- oder IR-Bereich, angeregt wird, die Anregungsenergie mittels "Energietransfer" auf das Seltenerdmetall-Ion übertragen wird und dieses die Energie spektral von der Anregung weit getrennt emittiert.

Demgegenüber erfolgt gemäß der Erfindung die Emission im gleichen schmalen Wellenlängenbereich wie die Anregung, bzw. in spektral eng benachbarten Wellenlängen. Ein "Energietransfer" wird vermieden. Spektral getrennt liegende Emissionen werden, falls sie zusätzlich auftreten, durch besondere Maskierungsverfahren unterdrückt.

Um den erfindungsgemäßen Effekt zu erzielen darf der Wellenlängenbereich zum Beispiel durch handelsübliche Farbstofffilter oder Farbgläser nicht auflösbar sein. In der Regel ist diese Bedingung erfüllt, wenn der Bereich eine Breite von etwa 100 nm ; vorzugsweise etwa 50 nm und weniger aufweist.

Geeignete Luminophore, die auch ohne zusätzliche Maßnahmen nur eine Quasiresonanzlumineszenz zeigen, können durch geschickte Wahl von geeigneten Grundgittern und aktiven Dotierungen bereitgestellt werden.

Gemäß der Erfindung ist man jedoch nicht auf die Auswahl von Luminophoren beschränkt, die von Hause aus nur Quasiresonanz-Lumineszenz zeigen, denn es können erfindungsgemäß auch solche Luminophore eingesetzt werden, die zusätzlich zur Quasiresonanzlumineszenz eine oder mehrere übliche Lumineszenzemissionen zeigen, wenn dafür Sorge getragen wird, daß diese nicht erwünschten Emissionen unterdrückt werden.

15

Das Unterdrücken von nicht erwünschten Emissionen kann durch Verwendung von Maskierungssubstanzen erfolgen, die in jenen Wellenlängenbereichen absorbieren, bei denen der Luminophor eine unerwünschte Emission aufweist oder eine unerwünschte Anregung gestattet.

Als Maskierungssubstanzen eignen sich insbesondere Farbstoffe und Farbpigmente. Vorzugsweise werden die Luminophore mit den Maskierungssubstanzen ummantelt. Man kann die Merkmalstoffe aber auch durch Mischen von Lumineszenzstoff und Maskierungssubstanz herstellen. Eine weitere Möglichkeit ist das Aufbringen des Merkmalstoffes in oder auf dem Wertpapier und nachfolgende Beschichtung mit der Maskierungssubstanz; noch eine

30

weitere Möglichkeit ist das Einbringen von lumineszierenden Dotierungen in Wirtssubstanzen, welche aufgrund ihrer optischen Eigenschaften gleichzeitig die Maskierungsfunktion übernehmen können.

Die bisher bekanntgewordenen Absicherungen von Wertpapieren mit Luminophoren sind entweder unter normaler Beleuchtung, UV-Beleuchtung oder IR-Beleuchtung sichtbar oder mit handelsüblichen Geräten sichtbar zu machen, solange es möglich ist, das Anregungslicht und die Emission voneinander zu trennen.

Da für die Eigenschaft "Quasiresonanz" keine technische Anwendung bekannt ist, sind auch keine dafür geeigneten Nachweisgeräte im Handel erhältlich. Wegen der fehlenden technischen Anwendung sind die entsprechenden Luminophore ebenfalls nicht handelsüblich. Dies stellt einen wichtigen zusätzlichen Sicherheitsfaktor dar.

Die Möglichkeit von Fälschungen wird dadurch zusätzlich erschwert.

Beim Einbringen von üblichen Luminophoren in Wertpapiere muß darauf geachtet werden, daß sowohl der Anregungsbereich als auch der Emissionsbereich nicht durch andere Zusätze gestört werden. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Luminophoren braucht hingegen nur ein schmaler Wellenlängenbereich freigehalten werden, in dem sowohl die An-

regung als auch die Emission erfolgt. Dies ist insbesondere bei Verwendung des Luminophors als Farbzusatz vorteilhaft.

5 Die bei den erfindungsgemäßen Wertpapieren eingesetzten Seltenerdmetall-Luminophore sind im allgemeinen lösungsmittlecht und entsprechen allen für Banknotenfarben vorgeschriebenen Beständigkeitsprüfungen. Bei weniger hohen Ansprüchen an die Beständigkeit können aber natürlich auch andere Stoffe, die nicht alle diese bei der Banknotenherstellung üblichen Anforderungen erfüllen, verwendet werden.

10 15 Beim Nachweis der Lumineszenz sind keine Filter erforderlich, die Anregungslicht und Emission spektral voneinander trennen, d. h. die Nachweisapparatur braucht keine derartigen Teile zu enthalten, aus denen man schließen könnte, welche Substanz nachgewiesen wird.

20 Zur Herstellung von sicherheitstechnisch besonders wertvollen Merkmalstoffen ist die Nachleuchtdauer der Luminophore vorzugsweise so kurz zu wählen, daß infolge der Blindzeit und Erholungszeit von Auge bzw. photoelektrischer Nachweisanordnung die Emission nach Beendigung der Anregung nicht ohne besondere Maßnahmen zu beobachten ist. Eine weitere Steigerung der Sicherheit kann erreicht werden, wenn die Quasiresonanzemission in unsichtbare Spektralbereiche verlegt wird.

Wegen des unüblichen Nachweisverfahrens und der Schwierigkeit für Außenstehende den Spektralbereich zu erkennen ist die Wahrscheinlichkeit der Entdeckung des Sicherheitsmerkmals sehr gering.

5 Für weniger stark gefährdete Anwendungen kann es gegebenenfalls zur Vereinfachung der Prüfvorrichtung deshalb schon ausreichen, Lumino-
phore mit etwas längerer Nachleuchtdauer und
eventuell etwas höherer Lumineszenzintensität
10 zu verwenden.

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

15 Beispiel 1

86 g Yttriumoxid Y_2O_3 , 7g Europiumoxid Eu_2O_3 , 40 g Natriumkarbonat Na_2CO_3 , 40 g Schwefel S und 20 g Kaliumphosphat K_3PO_4 wurden innig vermischt und in einem Korundtiegel an Luft bei 1100°C vier Stunden lang geglüht.

20

Nach dem Abkühlen wurde das Sinterprodukt vermahlen, das entstandene überschüssige Natriumpolysulfid mit Wasser herausgelöst, der Rückstand aus Europium-dotierten Yttriumoxisulfid in einer Rührwerkskugelmühle mikronisiert und bei 500° C rekristallisiert.

25

Es wurde als farbloses Pulver Europium-aktiviertes Yttriumoxisulfid mit der Zusammensetzung $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_2S$ und einer mittleren Korngröße von 0,5 μm erhalten.

30

Das Produkt zeigte unter UV-Bestrahlung eine rote Lumineszenz bei 630 nm. Diese Liniengruppe ist jedoch nicht nur mit UV-Licht, sondern auch in Quasiresonanz anregbar.

5

Um die UV-Anregbarkeit zu beseitigen, wurde das Pulver zusammen mit einem UV-absorbierenden Farbstoff, der im Bereich der roten Lumineszenz jedoch durchlässig ist, in ein Kunstharz eingebettet.

10

Zu diesem Zweck wurden in einem beheizbaren Knetter mit 0,6 l Nutzinhalt 200 g des Produktes mit 34 g Isophorondiisocyanat, 17 g Toluolsulfonamid, 10 g Melamin und 10 g Permanentgelb GR 36 L (eingetr. Warenzeichen der Fa. Hoechst) gemischt. Die Temperatur wurde langsam auf 140° C gesteigert, wobei eine homogene Masse entstand, die nach 10 Minuten unter exothermer Reaktion bei einer Temperatursteigerung auf 200 °C zu einem spröden Festkörper polymerisierte.

15

20

Das Produkt wurde noch weitere 20 Minuten bei 180° C gehalten und anschließend nach dem Abkühlen in einer Stiftmühle zu einem feinen gelben Pulver vermahlen.

25

Das so gewonnene Pigment zeigte bei Anregung mit UV-Licht keine Lumineszenz, war jedoch bei 630 nm in Quasiresonanz anregbar.

30

Das Pigment eignet sich zum Zumischen in Druckfarben, wobei die Quasiresonanz-Lumineszenz nicht beeinträchtigt wird, wenn ein im Resonanzbereich durchlässiger Farbstoff, z. B. Hansagelb, Helioorange, Permanentrot oder Hostapermaviolett verwendet wird (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Hoechst).

35

Beispiel 2

100 g Europium-aktiviertes Yttriumoxisulfid
 $Y_{1,9}Eu_{0,1}O_2S$, hergestellt gemäß Beispiel 1, wurden
5 statt mit den genannten Farbstoffen mit 10 g 2,4-
Dihydroxybenzophenon gemischt.

Bei Anregung mit UV-Licht zeigte dieses Gemisch
keine Lumineszenz, es hatte jedoch eine in Quasi-
resonanz anregbare rote Lumineszenz bei 630 nm.

10 Dieses Gemisch ist vollkommen farblos und eignet
sich daher für farblose Aufdrucke auf Wertpapieren.

Beispiel 3

293 g Lanthanoxid La_2O_3 und 39,4 g Ytterbiumoxid Yb_2O_3
wurden in konzentrierter Salpetersäure heiß gelöst
und mit Oxalsäure als Oxalate gefällt.

20 Das getrocknete Mischoxalat wurde in einen Tiegel
aus hochreinem Aluminiumoxid Al_2O_3 überführt und
24 Stunden bei 1300°C geglüht.

25 Das Produkt, Ytterbium-aktiviertes Lanthanoxid, hatte
die Zusammensetzung $(La_{0,9}Yb_{0,1})_2O_3$ und war reinweiß
gefärbt. Nach dem Vermahlen auf einer Strahlmühle wurde
das Produkt mit einer mittleren Korngröße von 1 µm er-
halten.

30 Der Luminophor zeigte eine in Quasiresonanz anreg-
bare Lumineszenz bei 950 nm. Im UV-Bereich zeigte
er ferner eine schwache Anregungsmöglichkeit.

Zu deren Beseitigung wurden nun 200g des Luminophors mit 10 g m-Hydroxyphenylbenzoat $C_{13}H_9O_3$ gemischt.

5 Die Mischung zeigte keine Lumineszenz bei Anregung mit UV-Licht, jedoch eine in Quasiresonanz anregbare Lumineszenz bei 950 nm.

10 Da die Quasiresonanz nur im IR ausgenutzt wird und die sichtbaren Bereiche des optischen Spektrums nicht betroffen sind kann der Luminophor mit jedem beliebigen Farbstoff bzw. Farbstoffgemisch kombiniert werden, vorausgesetzt, die Farbstoffe bzw. Farbmischungen sind für den Wellenlängenbereich von 900 nm bis 1000 nm durchlässig. Farbpigmente mit dieser Eigenschaft 15 gibt es in sämtlichen Farbtönungen, einschließlich farblos und schwarz.

Beispiel 4

20

94 g Calciumcarbonat $CaCO_3$ und 5,8 g Thuliumoxid Tm_2O_3 wurden in Salzsäure HCl gelöst. Mit Natronlauge $NaOH$ wurde auf einen pH-Wert von 10 eingestellt und mit einer wässrigen Natriumwolframatlösung gefällt.

25

Das erhaltene Mischwolframat wurde mit 120 g Natriumwolframat Na_2WO_4 abgemischt, in einen Tiegel aus Aluminiumoxid überführt und vier Stunden bei 1100 °C geätzt.

30

Nach dem Abkühlen wurde das Flußmittel mit Wasser herausgewaschen.

Es wurde ein weißes Pulver der Zusammensetzung $\text{Na}_{0,03}\text{Ca}_{0,94}\text{Tm}_{0,03}\text{WO}_4$ mit einer mittleren Korngröße von 2 μm erhalten.

5. Dieses thuliumaktivierte Calciumwolframat weist bei Anregung mit UV-Licht eine blaue Lumineszenz bei 480 nm sowie Lumineszenzen im IR bei 800 und 1700 nm auf. Die Emission bei 1700 nm läßt sich auch in Quasiresonanz anregen.

10

Die Lumineszenzen bei 480 und 800 nm ließen sich durch Kombination mit einer Mischung aus geeignet absorbierenden Farbstoffen und einem IR-Absorber unterdrücken; eine geeignete derartige Mischung

15 besteht beispielsweise aus dem Ni-Komplex eines Bis-dithio-diketons als IR-Absorber und einem Farbstoffgemisch aus 3 Teilen Chromgelb (eingetragenes Warenzeichen der Fa. Siegle u.Co.), 3 Teilen Litholrubin und 2 Teilen Heliogenblau (eingetragenes Warenzeichen der Fa. BASF).

20 Da die durch Quasiresonanz anregbare Lumineszenz bei 1700 nm im mittleren IR-Bereich liegt, lassen sich über das oben gegebene Beispiel hinaus alle organischen Farbstoffe und Pigmente außer Ruß zum Unterdrücken der unerwünschten Emissionen verwenden.

25

Die Emissionen verschwinden mit Ausnahme der Quasiresonanz auch, wenn nur der Anregungsbereich im UV, beispielsweise mittels 2,4-Dihydroxybenzophenon unterdrückt wird. Das ist insofern vorteilhaft, als damit ein vollkommen farb-

30

loser Absicherungsstoff zur Verfügung steht.

Die Wertpapiere gemäß der Erfindung können mit den Luminophoren in vielfältiger Weise ausgestattet werden. Die Luminophore können in die Druckfarben, in das Papier oder in einen Sicherheitsfaden eingebracht werden.

Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß die Luminophore mit einer Vielzahl von Farbstoffen und Pigmenten kombiniert werden können, da lediglich ein schmaler Spektralbereich für Anregung und Emission freigehalten werden muß.

Die Luminophore können beispielsweise bei der Herstellung eines Farbstoffes in einem Harz eingelagert werden; sie können auch mit den Maskierungssubstanzen ummantelt werden und anschließend der Druckfarbe zugegeben werden. Ferner können die Luminophore in Mischung mit der Maskierungssubstanz der Druckfarbe zugesetzt oder mit einer Druckfarbe derart abgeschirmt werden, daß die Unterdrückung der störenden Anregungen bzw. Emissionen von der Druckfarbe selbst übernommen wird. Des weiteren ist es möglich, daß die Merkmalsstoffe in das Papier eingebracht oder auf die Sicherheitsfadenfolie aufgebracht werden. Die Maskierungssubstanz kann gegebenenfalls auch in einem Firnis gelöst vorliegen. Ferner kommt es in Betracht das mit dem Luminophor enthaltende Druckfarbe erhaltene Druckbild mit einer Farbe zu beschichten, die die Maskierungssubstanz enthält; z. B. durch Überdrucken mit einer entsprechenden Druckfarbe.

Die besondere Schwierigkeit beim Nachweisen der Quasiresonanz besteht darin, daß sich die spektralen Bereiche von Anregungsstrahlung und emittierter Lumineszenzstrahlung überlappen.

- 5 Eine Trennung durch Filter, wie sonst allgemein üblich, ist somit nicht möglich. Die Nachweismöglichkeiten beschränken sich deshalb im wesentlichen auf die Auswertung der Abklingzeit (die allerdings bei Quasiresonanz besonders
10 schwer zu messen ist) und der geänderten Richtung der Lumineszenzstrahlung im Verhältnis zum Anregungslicht.

- Eine für den Nachweis der Abklingzeit geeignete
15 Vorrichtung ist beispielsweise in der DE-OS 1 524 711 beschrieben. Bei dieser Vorrichtung wird das zu prüfende Wertpapier im Merkmalsbereich durch eine Blitzlampe geeigneter Strahlung pulsierend beleuchtet. Die emittierte Lumineszenz-
20 strahlung wird spektral zerlegt und die verschiedenen spektralen Strahlungsbereiche werden mittels einer rotierenden Schlitzblende in zeitlicher Reihenfolge abgetastet. Falls Quasiresonanz nicht vorliegt, kann man mit dieser Vorrichtung die
25 unterschiedlichen Abklingzeiten der verschiedenen Lumineszenzen feststellen, weil das gegenüber dem Lumineszenzlicht um viele Zehnerpotenzen intensivere Anregungslicht durch optische Filter von den Detektoren abschirmbar ist.

- Im Falle der Quasiresonanz ist diese spektrale Abschirmung nicht möglich; eine Messung mit der in der DE-OS 1 524 711 beschriebenen Vorrichtung scheitert deshalb am vom Anregungslicht her-
- 5 rührenden Reststromsignal, welches durch die Ansprech- und Ausräumgeschwindigkeit der photoelektrischen Schicht sowie von der RC-Zeit der Meßelektronik bestimmt ist.
- 10 Aus der gleichen Druckschrift ist es auch bekannt, das von einer gepulsten Lichtquelle erzeugte, in seiner Intensität ebenfalls zeitabhängige Lumineszenzsignal in einen Gleich- und einen Wechselstrom-
- 15 Anteil zu zerlegen, deren Verhältnis ein Maß für die Abklingzeit eines bestimmten Lumineszenzstoffes ist.

- Ein Prüfverfahren unter Auswertung der geänderten Richtung der Lumineszenzstrahlung in Verhältnis zum Anregungslicht ist beispielsweise anwendbar,
- 20 wenn die lumineszierenden Substanzen in einer Schicht des Wertpapiers eingelagert sind, die optisch höher brechend ist als die benachbarten Schichten. Diese Bedingung wird beispielsweise durch eine Glasfaser, eine Kunststoffaser oder
- 25 eine Kunststoffolie erfüllt. Das Licht, das in die höher brechende Schicht eingeleitet wird, kann bei Einhaltung eines geeigneten Öffnungswinkels die Schicht wegen Totalreflexion nicht verlassen. Wird die höherbrechende Schicht mit den erfin-
- 30 dungsgemäßen Lumineszenzsubstanzen ausgestattet, so wird dort Lumineszenzstrahlung angeregt, die wegen ihrer von der Anregung weitgehend unabhängigen Richtungsverteilung Anteile außerhalb des Totalreflexionswinkels hat und damit aus der Schicht austreten kann.

Diese Anteile können von einer im übrigen konventionell aufgebauten Prüfvorrichtung festgestellt werden.

5 In Fig. 1 ist das Prüfprinzip an einem derartigen Wertpapier gezeigt. Das Anregungslicht wird von den seitlich des Wertpapiers 12 angeordneten Lichtquellen 10 in Richtung der Längsachse der Glasfasern 14 in diese eingeleitet. Die Glasfasern 10 enthalten eine lumineszierende Substanz in geeigneter Konzentration. Die Glasmasse kann auch selbst als eine Art "Wirtsgitter" für lumineszierenden Dotierungsstoffe dienen. Die emittierte Lumineszenzstrahlung ist ungerichtet und tritt 15 zu einem bestimmten Anteil bei Überschreitung des Grenzwinkels der Reflexion aus der Glasfaser aus, wie in der Figur durch Pfeile 16 angedeutet ist. Diese Strahlung kann in einer geeigneten Vorrichtung 11 mittels Photodioden ohne weiteres 20 gemessen werden, wobei die Anregungsstrahlung, welche wegen der Totalreflexion die Glasfaser nicht verlassen kann, unberücksichtigt bleibt.

Nachfolgend wird unter Bezugnahme auf Fig. 2 eine 25 besonders geeignete Vorrichtung zur Prüfung eines erfindungsgemäßen, mit aufgedruckten Merkmalsstoffen versehenen, Wertpapiers erläutert.

Auf dem Wertpapier 20 ist in Form einzelner Felder 30 eine Codierzeile 22 aufgebracht, die mit einer erfindungsgemäß lumineszierenden Substanz ausgestattet ist.

In der Vorrichtung befinden sich durch einen nicht gezeigten Lichtschutz voneinander getrennt eine Blitzlampe 24 und ein Feld von Photodioden 26, wobei letztere so angeordnet sind, daß sie genau über den Codierfeldern im Merkmalsbereich des Wertpapiers 20 zu liegen kommen können.

Weiterhin befindet sich in der Vorrichtung eine an einem Greifarm angeordnete Klaue 28, mit der eine Kante des Wertpapiers erfaßt werden kann. Die Klaue 28 wird durch einen speziellen Elektromagneten 29 geschlossen. Die Klaue 28 ist selbst an dem Greifarm 27 befestigt, der mittels eines Hubmagneten 25 in Längsrichtung verschoben werden kann.

Beim Einschieben des Wertpapiers 20 durch einen Schlitz in die Prüfvorrichtung wird ein Positionierungsanschlag, beispielsweise ein Mikroschalter oder eine Lichtschranke, betätigt, welcher den Startimpuls für folgende Vorgänge auslöst. Der Elektromagnet 29 schließt die Klaue 28. Die Blitzlampe 24, die sich genau über der Codierzeile 22 befindet, wird gleichzeitig betätigt. Die Klaue 28 wird mittels des Hubmagneten 25 in Sekundenbruchteilen unter der Blitzlampe 24 weggezogen und so unter das Photodiodenfeld 26 gebracht, daß die Codierzeile des Wertpapiers von den Photodioden erfaßt wird.

Die von den Feldern 22 während der Anregung durch die Blitzlampe emittierte Lumineszenzstrahlung hat eine gewisse Abklingcharakteristik, d. h. die Felder leuchten auch nach Be-

5 endigung der Anregung noch eine, allerdings sehr kurze, Zeitspanne nach. Dieses "Nachleuchten" wird von den Photodioden 26 registriert, da die Blitzlampe 24 und die Photodioden 26 durch einen Lichtschutz voneinander

10 getrennt sind. Es ist somit möglich, die Lumineszenz trotz der im gleichen Spektralbereich wie das Anregungslicht liegenden Wellenlänge festzustellen.

15 Die Blitzlampe 24 kann selbstverständlich auch durch geeignete Leuchtdioden ersetzt werden. Anstelle der Klaue 28 und des Hubmagneten 25 kann auch eine mit definierter konstanter

20 Geschwindigkeit arbeitende Transportvorrichtung, beispielsweise ein Förderband, vorgesehen sein, mit dem das Wertpapier 20 unter der Blitzlampe und dem Photodiodenfeld hindurchbewegt wird. In diesem Fall ist es vorteilhaft, mehrere in Transportrichtung hintereinander

25 angeordnete Photodiodenfelder zu verwenden. Aus dem Verhältnis der von den hintereinander liegenden Photodioden abgegebenen Signale läßt sich über das bloße Vorhandensein einer Lumineszenzstrahlung hinaus auch die

30 Abklingcharakteristik bestimmen.

Die beschriebenen Vorrichtungen bzw. Schaltungen eignen sich natürlich nicht nur zum Nachweis einer Quasiresonanz, bei der die Emission im Spektralbereich der Anregung liegt, sondern auch zum Nachweis jeder anderen Lumineszenz mit charakteristischer Abklingzeit.

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3121523
B 44 F 1/12
29. Mai 1981
15. April 1982

Fig. 1

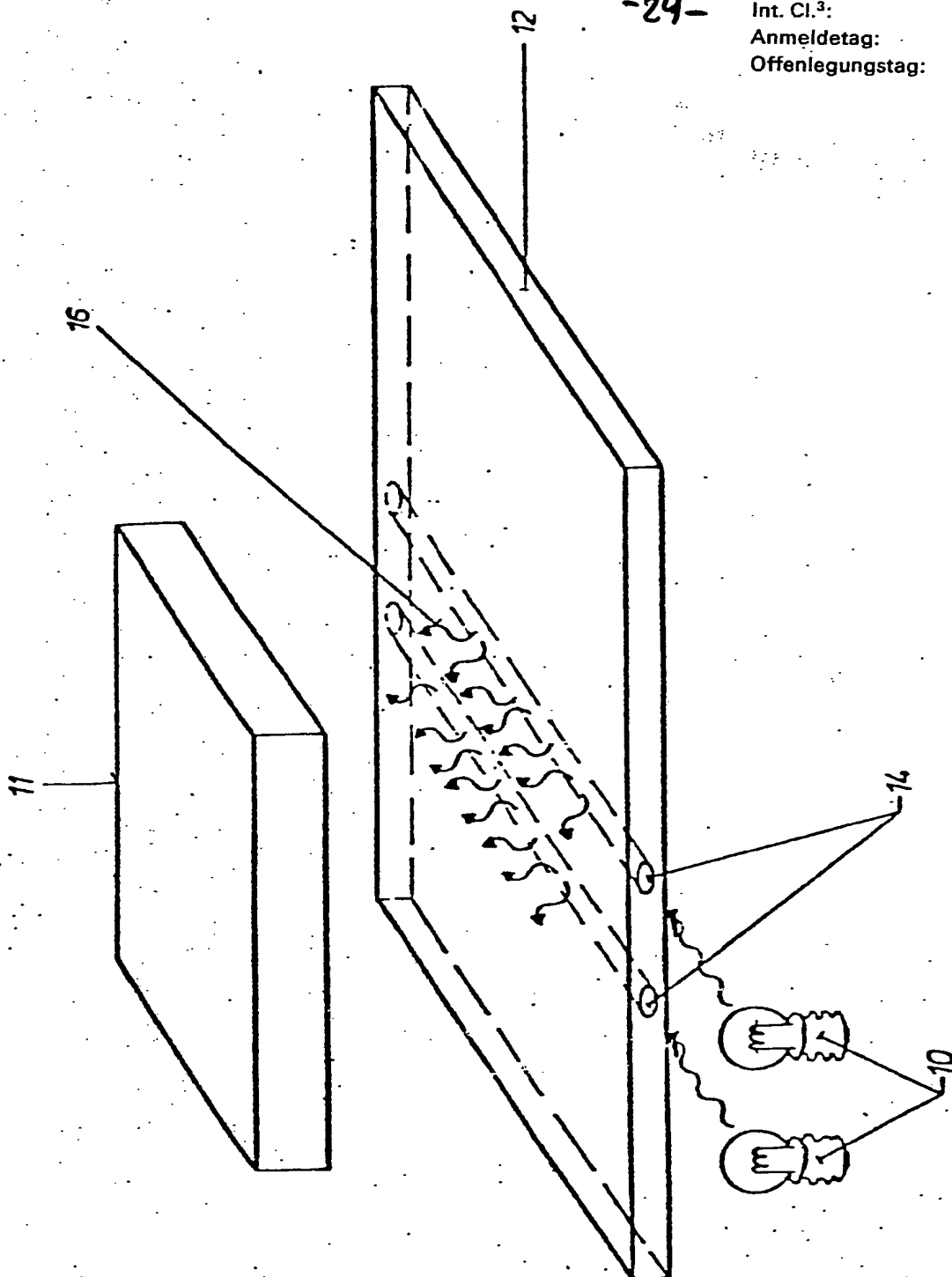


Fig. 2

